

فناوری تبدیل گاز طبیعی به فراورده های مایع (GTL)

اولین بار در سال ۱۹۲۳ دو دانشمند آلمانی به نامهای فیشر و تروپس توانستند گاز را به فراورده های مایع تبدیل کنند. در جریان جنگ جهانی دوم این فرایند به دلیل محدودیت های دریافت سوخت توسط ژاپن و آلمان به کار گرفته شد و توسعه یافت. در دهه ۱۹۶۰ تحریم های نفتی سازمان ملل بر علیه رژیم آپارتاید در آفریقای جنوبی موجب شد که علیرغم اقتصادی نبودن، پالایشگاه ۲۲۵۰۰ بشکه ای با کمک متخصصین آلمانی در بندر ماسل این کشور ساخته شود که البته از زغال سنگ استفاده میشد و به عبارت دقیق تر فرایند (Coal To Liquid) CTL بود.

فرایند GTL فرایندی غیر مستقیم و دو مرحله ای است که در آن گاز طبیعی به فراورده های با ارزشی از جمله متانول، دی متیل اتر و سایر فراورده های میان تقطیر مانند گازوئیل و نفت سفید تبدیل می شود. در مرحله اول از واکنش گاز طبیعی با بخار آب و اکسیژن در راکتور اتوترمال ریفرمینگ، گاز سنتز تولید میشود. در مرحله دوم، گاز سنتز در واکنش فیشر - تراپس در راکتوری به همین نام به نفت خام مصنوعی مبدل شده و در ادامه با استفاده از روش هایی نظیر تقطیر و کراکینگ می توان محصولات نهایی ارزشمندی را مانند نفتا یا گازوئیل تولید کرد که قابلیت ذخیره سازی، حمل و نقل و صادرات آن آسان بوده و از لحاظ مشخصات زیست محیطی و سایر مشخصات کاربردی جزء ایده آل ترین سوختها محسوب میگردند. تغییر فاز ماده اولیه گازی به محصولات مایع خود بیانگر آزاد سازی مقادیر زیادی انرژی می باشد که می توان از آن استفاده نمود. از طرف دیگر جریانهای متعدد گرم و سرد در این فرایند دارای اختلاف درجه حرارت قابل توجهی می باشند که می توان از درون سیستم، انرژی های مورد نیاز را تامین نمود. لذا این فرایند به شدت انرژی زاست و در صورت برقراری ارتباط مناسب بین واحدهای مختلف فرایند، علاوه بر آب به عنوان محصول جانبی، این فرایند توانایی تولید مقادیر قابل توجهی انرژی مازاد بر نیاز خود را نیز داشته و شاید بتوان در کنار یک واحد صنعتی آن نیروگاه برق نیز تاسیس نمود. به عبارت دیگر فرایند تبدیل گاز طبیعی به هیدروکربن های مایع نه تنها از منظر انرژی خودکفاست بلکه می تواند تولید کننده انرژی نیز باشد. این فناوری هر چند بیش از ۸۰ سال قدمت دارد ولی در مقیاس تجاری هنوز در ابتدای راه توسعه خویش قرار دارد. فراورده های نهایی به دست آمده از این فرایند، اکثراً معادل فراورده های نفتی حاصل از برج تقطیر پالایشگاه های نفت خام است که در دامنه C_{10} تا C_{20} قرار دارند و اصطلاحاً به آنها "فراورده های میان تقطیری" گفته می شود؛ از همین روی بعضاً واژه GTL یا Gas To Liquids را تبدیل گاز به فراورده های میان تقطیری نیز میگویند. فراورده های حاصل از فرایند GTL، بویژه

گازوئیل دارای خواص برتری همچون عاری بودن از سولفور و مواد آروماتیک و همچنین درجه ستان بالاتر نسبت به گازوئیل عادی می باشند. منابع گاز سنتز؛ گاز طبیعی، زغال سنگ و توده های زیستی هستند. سنتز هیدروکربنها در این فرآیند در حضور کاتالیستهای آهن و کبالت انجام می پذیرد که کاتالیست کبالت از فعالترین کاتالیستهای مورد استفاده قرار گرفته می باشد، بالاترین بازدهی و طولانی ترین عمر را دارند، نسبت به آلکان های خطی گزینش پذیر بوده و برای تولید محصولات میان تقطیر و محصولات با وزن مولکولی بالا از گاز سنتز حاصل از گاز طبیعی به کار میروند.

مقایسه GTL با طرح CNG سوز کردن خودروها

شاید تصور شود که طرح حاضر، با طرح CNG سوز کردن خودروها (گاز فشرده شده) که هم اکنون توسط سازمان بهینه سازی مصرف سوخت در حال پیگیری است، قابل مقایسه است؛ درست است که هر دو این طرح ها، جایگزینی گاز به جای بنزین پالایشگاهی را هدف قرار داده اند ولی یکی گاز را مستقیماً به عنوان سوخت هدف قرار داده است و دیگری پس از تبدیل به فرآورده هایی نظیر گازوئیل. در این زمینه باید گفت که هزینه های طرح GTL بسیار کمتر از طرح CNG سوز کردن است چرا که استفاده از گازوئیل به عنوان سوخت، برخلاف CNG، نیازمند زیر ساخت هایی مانند جایگاه های سوخت رسانی جدید، مخازن ذخیره CNG و کیت های تبدیل نیست و می توان با همین زیرساخت های موجود و تنها با رویکرد به تولید خودروهای دیزلی به تغییر سوخت پرداخت.

مقایسه گازوئیل با بنزین

شاید تصور شود تمرکز طرح حاضر بر گازوئیل به جای بنزین منجر به هزینه های بیشتری (ناشی از سوق دادن خودرو سازی کشور به گازوئیلی کردن خودروها) شود ولی در این راستا باید دانست که به خاطر مزیت های متعدد گازوئیل نسبت به بنزین از نظر کاهش مصرف (حداقل ۳ لیتر کمتر در هر ۱۰۰ کیلومتر) و کاهش آلاینده های (۲۵ تا ۳۰ درصد)، مدت زمان زیادی است که در دنیا خودروسازان به این نوع خودروهای سواری روی آورده اند و هم اکنون ۵۰ درصد خودروهای شورای اروپا، دیزلی هستند. درصد بالای گوگرد موجب آلاینده های زیادی می شود و لذا در توسعه خودروهای دیزلی دچار مانع می شویم اما در این زمینه اگر بحث تولید خودروهای سواری دیزلی را با توسعه GTL در کشور همراه کنیم مشکل کاملاً حل می شود چون اساساً گازوئیل ناشی از GTL عاری از سولفور است.

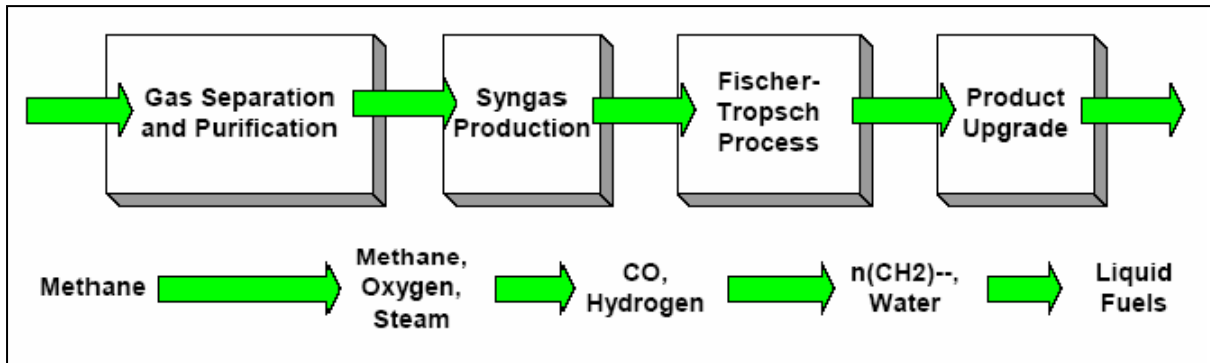
فرایند گاز به مایع (GTL)

فرایند پالایشگاهی تبدیل گاز طبیعی و یا سایر هیدروکربن های گازی به هیدروکربن های دیگر زنجیری مانند بنزین یا سوخت دیزل را می گویند . گازهای غنی از متان به سوخت های مایع مصنوعی یا از طریق تبدیل مستقیم و با استفاده از Gas Techno که فرایند غیر کاتالیستی تبدیل گاز به مایعات است که متان به متانول در یک مرحله تبدیل شده است و یا به عنوان واسطه ای از گاز سنتز به عنوان مثال با استفاده از فرایند Fischer Tropsch و یا فرایندهای همراه . این روش با اکسیداسیون جزئی متان (گاز طبیعی) به دی اکسید کربن ، مونوکسید کربن ، هیدروژن و آب آغاز می شود . نسبت مونوکسید کربن به هیدروژن (H_2) با استفاده از واکنش تغییرات بخار آب تنظیم شده است . این در حالی است که دی اکسید کربن اضافی توسط آب حذف می شود . از نظر شیمیایی بیش از یک کاتالیست آهن یا کبالت برای تولید هیدرو کربن های مایع و محصولات فرعی دیگر لازم است .

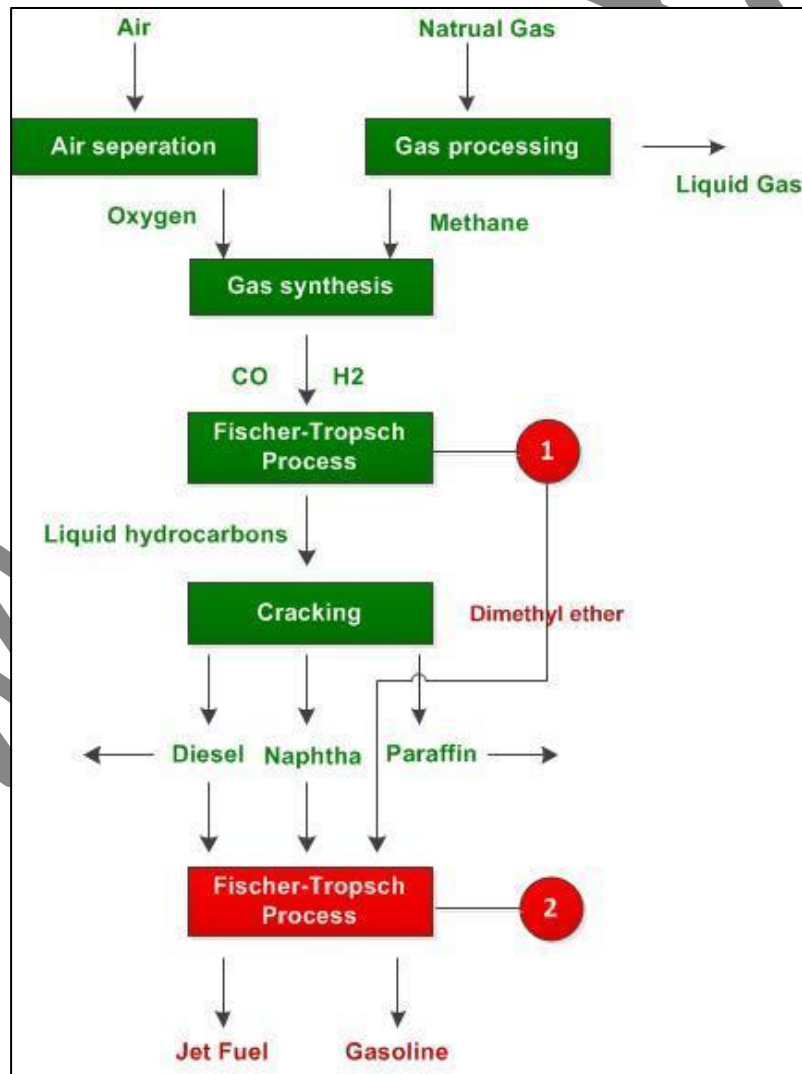
نحوه به وجود آمدن GTL

در ابتدا گاز طبیعی به عنوان خوراک باید تحت فرایندهایی خالص سازی شود و از ناخالصی هایی که موجب صدمه زدن به کاتالیست های گوناگون میشود ، زدوده شود . در ضمن اکسیژن از هوا گرفته می شود و سپس اکسیژن و گاز طبیعی همراه با بخار وارد راکتور خاصی می شوند که بدین منظور ساخته شده است . در این مرحله گاز طبیعی ، اکسیژن و بخار تبدیل به گاز سنتز می شوند که مخلوطی از مونواکسید کربن و هیدروژن است و در مرحله فشر – تروپس ، گاز سنتز تبدیل به مایعات هیدروکربنی می شود . میزان تولید به کاتالیست مورد استفاده و همچنین شرایط عملیات در راکتور بستگی دارد و در مرحله پایانی باید عملیات اضافی دیگری بر فراورده تولید شده در فرایند فشر – تروپس انجام شود تا به فراورده های نهایی تبدیل شود و غالباً به علت محدودیت کاتالیست مورد استفاده ، عموماً نیاز به واحدهای هیدرو کراکینگ برای شکست مولکول های سنگین به مولکول های سبکتر وجود دارد .

شمای کلی فرایند GTL



فرایندهای GTL



واحدهای اصلی در فرایند GTL

- ✓ واحد خالص سازی
- ✓ واحد تولید گاز سنتز
- ✓ واحد تبدیل گاز سنتز به هیدرو کربن های مایع
- ✓ واحد بهبود کیفیت و جداسازی محصولات نهایی

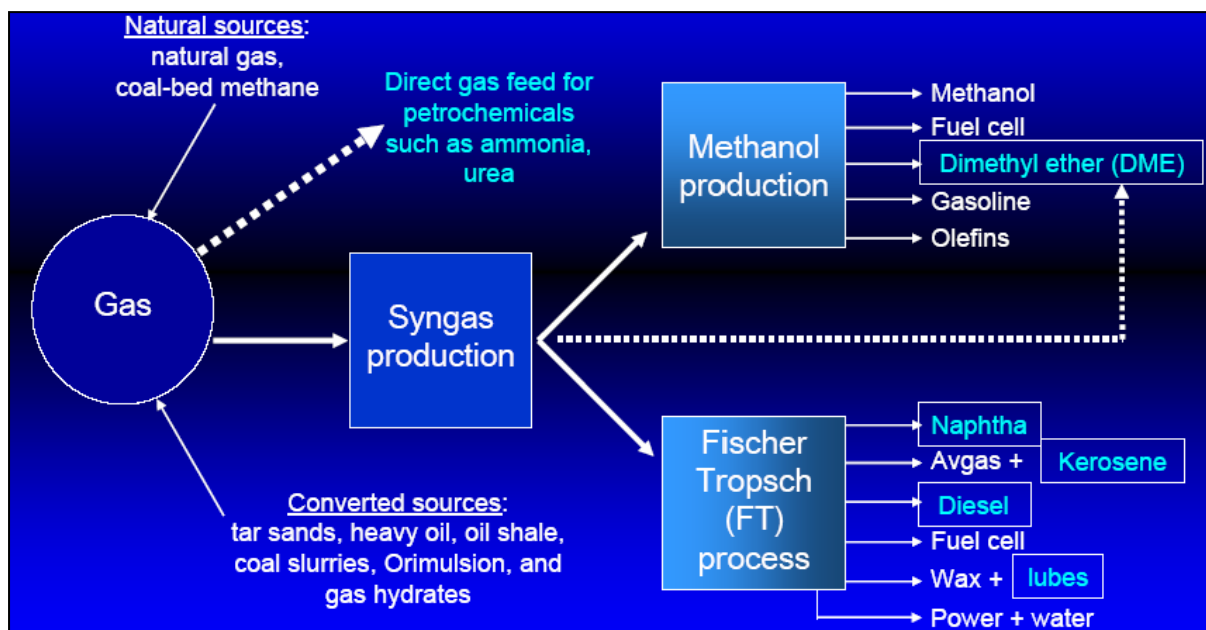
مزایای فرایند GTL

۱. حمل و نقل آسان و ارزان به دلیل مایع بودن محصولات
۲. کیفیت بالاتر محصولات نسبت به سایر روش های تهیه
۳. ارتقاء میزان بازدهی فرایند احتراق در موتورها
۴. تولید محصولات گران قیمت
۵. اقتصادی بودن طرح به ویژه در مناطق دور دست
۶. وجود منابع قابل توجه مواد اولیه (گاز طبیعی) در کشور
۷. پایین بودن مشکلات زیست محیطی

واحد تولید گاز سنتز

گاز سنتز یک نام کلی است که به مخلوط هیدروژن و مونوکسید کربن (با نسبت های مختلف بین این دو) داده می شود . تهیه گاز سنتز یک مرحله واسطه برای تولید هیدروکربن ها از گاز طبیعی و یا زغال سنگ می باشد . گاز سنتز را از طریق زغال سنگ و گاز طبیعی می توان به دست آورد . از اواسط دهه ۵۰ در آفریقا به دلیل وجود منابع زیاد زغال سنگ تصمیم گرفته شد از زغال سنگ برای تولید گاز سنتز مورد نیاز در فرایند فیشر – تروپش استفاده شود و شرکت زغال سنگ ، نفت و گاز آفریقای جنوبی (ساسول) فاز اول پیشرفته ترین واحد سنتز فیشر – تروپش را بنا نهاد .

کاربردهای گاز سنتز در صنایع مختلف



فناوری های تولید گاز سنتز

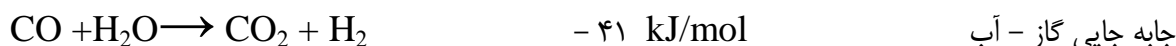
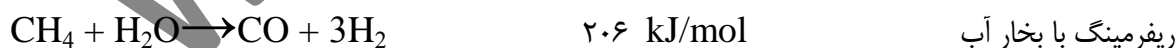
- ❖ اکسایش جزئی غیر کاتالیستی POX
- ❖ اکسایش جزئی کاتالیستی CPOX
- ❖ ریفرمینگ متان با بخار آب Steam Reforming
- ❖ ریفرمینگ اتوترمال ATR
- ❖ روشهای ترکیبی ریفرمینگ CR
- ❖ راکتور سرامیکی CMR

۱_ اکسایش جزئی غیر کاتالیستی

در روش اکسیداسیون جزئی راکتور بدون کاتالیزور بوده و جریان خوراک ورودی نیز دارای بخار آب نمی باشد. خوراک گاز طبیعی در بالای راکتور با اکسیژن ترکیب می شود و در مشعل اکسیداسیون جزئی انجام میگیرد. دمای خروجی راکتور در حدود ۲۵۰ درجه سانتیگراد می باشد و در این واکنش از سوختن ناقص متان، هیدروژن و مونوکسید کربن حاصل می شود.

۲_ ریفرمینگ متان با بخار آب

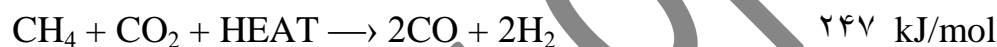
ریفرمینگ با بخار آب متداول ترین شیوه تولید گاز سنتز از گاز طبیعی است که در آن هیدروکربن با بخار آب در یک راکتور لوله ای و در دمای ۷۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد و در فشار ۵ تا ۳۵ بار واکنش می دهد. یک واکنش مربوط به شکست هیدروکربن و دیگری واکنش موسوم به شیفت آب - گاز است. مجموع این دو واکنش به شدت گرماگیر است و برای تولید محصول بیشتر به دمای بالا و فشار پایین نیاز داریم. با این وجود واکنش در فشار بالا انجام می شود تا اولاً حجم راکتور کاهش یابد و از طرف دیگر هزینه تولید فشار بالا در مراحل بعد کم می شود. واکنش دیگری که به دلیل وجود دمای بالا در راکتور انجام می گیرد، واکنش تجزیه هیدروکربن است که سبب تجمع کربن بر روی سطح کاتالیزگر شده و عملکرد آن را پایین می آورد. برای حل این مشکل، مقداری بیشتر از مقدار مورد نیاز، بخار آب وارد راکتور می کنند تا در طی انجام واکنش، کربن تولید شده روی سطح کاتالیست مصرف شود. در صورتی که خوراک دارای هیدروکربن های سنگین باشد باید از مقدار بیشتری بخار آب استفاده نمود چون این هیدرو کربن ها تمایل بیشتری به تولید کک روی سطح کاتالیزگر دارند.



۳_ اتوترمال ریفرمینگ (ATR)

اتوترمال ریفرمینگ هم اکنون تحت لیسانس شرکت های معتبر دنیا همچون لورگی آلمان و تاپسو می باشد . فرایند اتوترمال ریفرمینگ کاتالیستی بوده و هیچ انرژی حرارتی به راکتور افزوده نمی شود . حرارت لازم جهت انجام واکنش ، از احتراق خود متان حاصل می شود . در ریفرمینگ اتوترمال ، اکسایش جزئی و ریفرمینگ آدیاباتیک با بخار آب با هم به کار گرفته می شود و خوراک این واحد هیدروکربن ها ، اکسیژن و آب است که راکتور این فرایند دارای یک بستر کاتالیزوری است که واکنش های ترکیبی از دو روش قبل بر روی سطح آن انجام میگیرد . الفین ها و هیدرو کربن های اکسیژن دار مانند الکل ها از محصولات این واکنش ها هستند . سنتز فیشر - تروپس فرایند پلیمریزاسیون کاتالیزوری است که از پلیمریزاسیون مونومرهای CH_2 محصولات مورد نظر حاصل می شوند .

واکنش هایی که در این راکتور صورت می گیرند به قرار ذیل می باشند :



و اگر مجموعه سه واکنش فوق را در یک واکنش خلاصه کنیم ، خواهیم داشت :



این واکنش ها در یک راکتور آدیاباتیک حاوی کاتالیست های نیکل انجام می گیرد . راکتور شامل دو ناحیه است . در ناحیه اول حدود یک چهارم متان چه به صورت همگن و چه به صورت کاتالیستی واکنش داده و دما تا $1500^\circ C$ بالا می رود . ناحیه دوم یک ریفرمر مخلوط است و واکنش های گرماگیر آن موجب افت دما می گردد . گاز سنتز محصول هم در همین دماهای پایین تر تشکیل می گردد .

واحد سنتز فیشر - تروپس

واحد سنتز فیشر - تروپس واحد اصلی فرایند GTL بوده و راکتور آن قلب کل فرایند محسوب می گردد . برای انجام این واکنش ها راکتورهای مختلف زیر مورد استفاده قرار گرفته اند :

۱_ راکتور بستر ثابت ، ۲_ راکتور بستر سیال ، ۳_ ستون دوغابی حبابدار

راکتور بستر ثابت

فرایند در دمای ۱۸۰-۲۵۰ درجه سانتی گراد و فشار ۱۰ الی ۴۰ اتمسفر عمل می کند . با توجه به گرما زا بودن واکنش استفاده از راکتورهای بستر ثابت دارای معایب گوناگونی است که تشکیل نقطه داغ از آن جمله است .

راکتور بستر سیال

فرایند در دمای ۳۰۰-۳۵۰ درجه سانتی گراد و فشار ۲۰-۳۰ اتمسفر عمل می کند . کاتالیست به صورت ذرات بسیار ریز در داخل راکتور قرار می گیرد و شدت جریان گاز موجب معلق شدن کاتالیست ها در درون راکتور می گردد .

راکتور ستون دوغابی حبابدار

راکتورهای ستون حبابدار در فرایندهای شیمیایی ، پتروشیمیایی و بیوتکنولوژی از جایگاه خاصی برخوردار هستند . استعمال گسترده این راکتورها در صنعت مدیون چند مزیت است :

- مشخصات بسیار عالی انتقال حرارت و جرم به دلیل اختلاط مناسب
- کنترل دمایی و بازیافت حرارتی آسان
- دوام کاتالیست و یا دیگر مواد پرکننده
- ثبات فعالیت راکتور به دلیل امکان افزودن و خارج کردن پیوسته کاتالیست جهت احیاء مجدد آن
- هزینه عملیاتی ، تعمیر و نگهداری پایین به دلیل عدم وجود قطعات متحرک
- امکان استفاده از ماندگی بالای کاتالیست و دبی زیاد گاز در مقیاس صنعتی

مقایسه کاتالیست های آهن و کبالت

مشخصه	آهن	کبالت
پایه	ندارد	TiO ₂ >Al ₂ O ₃ >SiO ₂ >C>MgO
دوام	ضعیف	بهتر
اثر H ₂ O	دارد	ندارد
فعالیت	بازده محدود	بازده بالاتر
گزینش پذیری	بیشتر اولفینی	بیشتر پارافینی
محصولات جانبی	CO ₂	H ₂ O
حساسیت	حساس به گوگرد	حساسیت بیشتر به گوگرد
قیمت	پایین	گران (۲۵۰ برابر)
طول عمر	کوتاه (چند هفته)	طولانی تر (چند سال)
دفع	آسان	مشکل (بازیابی)

مقایسه محصولات GTL و محصولات نفتی

از نظر سوخت تولید شده : گازوئیل

	نفت خام	GTL
Cetane No.	۴۵	۷۵
گوگرد	۱ %	۰

از نظر روغنهای تولید شده: روغن موتور

	نفت خام	GTL
VI	۷۰	۱۴۵
گوگرد	۱٪	۰

مقایسه محصولات GTL با فراورده های حاصل از پالایش نفت خام

توضیحات	نفت خام WTI	GTL	عامل کیفیت	نوع فراورده
نفتای حاصل از فرایند GTL	۰/۷۴	۰/۶۹	چگالی g/ml	نفتا
	۰/۰۷	۰	میزان گوگرد wt%	
نفت سفید و سوخت جت حاصل از فراین GTL شامل مواد آروماتیک نبوده لذا دارای نقطه دود بالایی می باشند .	۰/۸	۰/۷۷	چگالی g/ml	نفت سفید
	۰/۱۲	۰	میزان گوگرد wt%	
	۲۲	۴۵	نقطه دود (میلیمتر)	سوخت جت
	-۵۳	-۵۳	نقطه انجماد (F°)	
چگالی پایین نفت گاز حاصل از روش GTL بر نرخ مصرف سوخت تاثیر منفی میگذارد. میزان کم مواد آروماتیکی و گوگرد و عدد ستان بالا در تولید GTL ارزش بالایی را برای این فراورده به عنوان خوراک پالایشگاهی ایجاد میکند .	۰/۸۴	۰/۷۸	چگالی g/ml	گازوئیل
	۰/۳۷	۰	میزان گوگرد wt%	
	۲۹	<۰/۱	درصد آروماتیک ها	
	۵۶	>۷۰	عدد ستان	
	۴	۲/۳	گرانروی(سانتی استوک)	

مزایای فرآورده های تولیدی از گاز طبیعی (GTL)

- ۱_ مقایسه GTL با نفت خام ، حاکی از برتری کیفی فرآورده های حاصل از تبدیل گاز نسبت به فرآورده های پالایشی نفت خام است . کیفیت بهتر و درجه خلوص بیشتر از جمله مشخصات تولیدات حاصل از GTL است .
- ۲_ برش های نفتای حاصل از GTL ، به دلیل عدد ستان پایین نسبت به خوراک پالایشگاهی ، مواد مناسب تری برای واحدهای تولید اتیلن در واحدهای پتروشیمی به شمار می روند .
- ۳_ سوخت جت حاصل از فرایند GTL ، شامل مقدار کمی مواد آروماتیکی است که احتراق مناسب و استارت خوب موتور را امکان پذیر می نماید .
- ۴_ نفت سفید حاصل از فرایند GTL که دربردارنده مواد پارافینیک نیز می باشد ، به دلیل وجود مواد کاهنده دود ، سوخت بسیار مناسبی به حساب می آید . لازم به ذکر است که در مقایسه با هیدروکربورهای پایه نفتینیکی و آروماتیکی ، هیدروکربورهای پارافینیکی دارای توانایی احتراق بهتری هستند .
- ۵_ نفت گاز پارافینیک حاصل از فرایند GTL دارای عدد ستان بالا است و به دلیل عدم وجود مواد آروماتیکی ، سوخت بسیار مناسبی به شمار می رود . مقایسه نفت گاز حاصل از فرایند GTL با نفت گاز مصرفی در بازار آمریکا نشان دهنده کاهش ۳۰ درصدی اکسید نیتروژن ، ۴۶ درصدی منواکسید کربن و ۳۸ درصدی هیدروکربورها در نفت گاز حاصل از فرایند GTL است .
- ۶_ حذف مواد مسمومیت زای گوگردی در نفت گاز حاصل از نفت خام ، نیازمند طراحی سیستم های جذب کننده مواد آلاینده ای همچون اکسید نیتروژن و هیدروکربورهای اشباع شده است ؛ لذا پیش بینی می شود که در آینده ، تقاضای نفت گاز بدون گوگرد تولیدی به روش GTL افزایش یابد .
- ۷_ هیدروکربورهای اشباع شده حاصل از فرایند GTL ، کاربردهای دیگری از جمله در زمینه روغن های روان کننده دارند . تولیدات XHVI شرکت شل که از واحدهای GTL در مالزی به پالایشگاه های ژاپن حمل می شود ، پایه بسیاری از تولیدات این پالایشگاه به شمار می رود . با ترکیب افزودنی های لازم در این پالایشگاه ، انواع مختلفی از روغن های روانساز صنعتی برای کاربردهای مختلف تولید می گردد .

با توجه به این مطلب ، فرآورده هایی همچون نفت سفید و نفت گاز حاصل از فرایند GTL ، به دلیل محتوای کم گوگرد و مواد آروماتیکی ، همسویی بهتری با محیط زیست دارند . بعلاوه ، هیدروکربورهای اشباع شده (پارافین ها) حاصل از این فرایند ، همانند واکس ها و روغن های روانساز ، با توجه به کیفیت مطلوب آنها ، دارای ارزش افزوده بالایی در تولید دیگر فرآورده ها هستند . با این حال هنوز تقاضا برای محصولات آن محدود است .

WWW.OPEX.IR

تاریخ : ۱۳۹۴/۰۲/۱۳	تهیه و تنظیم : پریسا جمشیدی
--------------------	-----------------------------